夏传波,成学海,张会堂,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定电气石中12种主次量元素[J].岩矿测试,2018,37(1): 36-42.

XIA Chuan-bo, CHENG Xue-hai, ZHANG Hui-tang, et al. Determination of Twelve Major and Minor Elements in Tourmaline by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1):36-42.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201610260197]

# 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定电气石中 12 种主次量元素

夏传波<sup>1,2</sup>,成学海<sup>1,2</sup>,张会堂<sup>1,2</sup>,赵伟<sup>1,2</sup>,王卿<sup>1,2</sup> (1.山东省地质科学研究院,山东 济南 250013;

2. 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要: 电气石是一类含硼的铝硅酸盐矿物, 化学成分复杂、化学稳定性强, 不易湿法分解, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高, 导致其主次量元素的同时测定存在一定困难。本文采用熔融法制样, 建立了 X 射线荧光光谱法测定电气石 Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等主次量元素的分析方法。样品与 四硼酸锂 - 偏硼酸锂 - 氟化锂(质量比为4.5:1:0.4)混合熔剂的稀释比例为1:10, 消除了粒度效应和矿 物效应; 在缺少电气石标准物质的情况下, 选择土壤、水系沉积物及多种类型的地质标准物质绘制校准曲线, 利用含量与电气石类似的标准物质验证准确度, 测定结果的相对标准偏差小于4.2%。采用所建方法测定 四种不同类型电气石实际样品, 测定值与经典化学法基本吻合。本方法解决了电气石不易湿法分解和硼的 干扰问题, 测定结果准确可靠, 与其他方法相比操作简便, 分析周期短。

关键词: 电气石; 主次量元素; 熔融制样; X 射线荧光光谱法

中图分类号: P578.953; 0657.31 文献标识码: B

电气石是一类化学成分、晶体结构复杂的,以含 硼为特征的铝、钠、铁、锂环状结构的硅酸盐矿物的 总称,主要有镁电气石、黑电气石和锂电气石等三种 端员矿种。电气石具有热电性、压电性、表面活性和 吸附性等性质,作为一种新型工业矿物广泛应用于 环境保护、电子电器、化工建材等领域<sup>[1]</sup>。此外,电 气石矿物能记录其形成时岩石与矿床的化学组成与 结构特征,对成岩成矿过程的研究具有重要的示踪 意义,可用来指导重要经济矿床的勘探工作<sup>[2-3]</sup>。 因此,快速、准确地测定电气石的化学组成对其质量 评价、资源利用、矿床勘探等方面的研究具有重要 意义。

与一般硅酸盐矿物相比,电气石的化学性质稳定,不易分解,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量一般在10%以上,这使其主次量成分的测定有一定困难。例如,采用动物胶凝

聚重量法测定电气石中 SiO<sub>2</sub>时,在硅酸凝聚过程中 硼被硅酸吸附,与 SiO<sub>2</sub>同时产生沉淀,使测定结果 偏高,因此需要反复多次用甲醇以硼甲基醚的形式 蒸发除去硼<sup>[4]</sup>。采用中子活化分析法(INAA)测定 电气石中的主次量元素时<sup>[5-7]</sup>,由于<sup>10</sup>B 的中子俘获 截面积大,会降低待测元素的放射性活度,需要采用 挥发除硼<sup>[5]</sup>或绘制干扰曲线<sup>[6]</sup>等方法消除或减弱 硼的干扰,实验操作繁琐,且仪器设备昂贵,需要特 殊的辐射防护措施,限制了其推广应用。采用电感 耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES)测定时,由于 电气石化学性质稳定,敞开酸溶法难以完全分解样 品,需要用高压密闭酸溶法<sup>[8]</sup>或碳酸钠 – 氧化锌熔 融法<sup>[9]</sup>等进行样品分解。高压密闭酸溶法耗时很 长,由于使用氢氟酸,一般不能准确测定样品中的 SiO<sub>2</sub>;碱熔法的试液盐分高,测定时易堵塞雾化器,

基金项目:国土资源公益性行业科研专项(201311096)

收稿日期: 2016-10-26; 修回日期: 2017-04-30; 接受日期: 2017-06-15

作者简介:夏传波,硕士,工程师,主要从事岩石矿物中无机元素分析。E-mail: chuanbo007@126.com。

空白值较高。由于硼属于超轻元素,X 射线荧光产额很低,荧光强度弱,如果使用 X 射线荧光光谱法 (XRF)可以有效避免硼的干扰,也能克服样品不易 湿法分解的问题。但也存在一些不足,如 Tamer 等<sup>[10]</sup>、Gullu等<sup>[11]</sup>采用 XRF 法测定电气石中 SiO<sub>2</sub>、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 等主次微量元素,由于采用粉末 压片法制样,在缺乏电气石标准物质的情况下,难以 消除粒度效应和矿物效应,对测定结果的精密度和 准确度会造成一定影响。

本文采用熔融玻璃片法制备电气石样品,对熔 剂和稀释比的选择进行了考察,选择适当氧化剂及 脱模剂制备玻璃熔片,消除了粒度效应和矿物效应, 在缺少电气石标准物质的情况下,选择常用的土壤、 水系沉积物及多种类型的岩石等标准物质建立校准 曲线,扩大校准曲线的线性范围,建立了熔融制样 – XRF 法同时测定电气石中 Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等 主次量元素的分析方法。

# 1 实验部分

# 1.1 仪器和工作条件

ZSX Primus Ⅱ型 X 射线荧光光谱仪(日本理学 公司),功率4 kW,端窗铑靶 X 光管,最大工作电压

#### 表 1 XRF 仪器分析条件

Table 1	Working	$\operatorname{conditions}$	of t	the	XRF	instrument
---------	---------	-----------------------------	------	-----	-----	------------

**60** kV,最大工作电流 130 mA,真空光路(真空度小 于 10 Pa),视野光栏 **Φ**30 mm。分析元素的测量条 件见表1。Lifumat - 2.0 - Ox 型高频熔样机(德国 利恒热工有限公司)。

# 1.2 标准物质

XRF 定量分析时,需要一组与待测样品化学组成类似、各元素具有足够宽含量范围及适当的含量梯度的标准物质来建立校准曲线。

在缺乏电气石标准物质的情况下,为满足样品 测试的需要,本实验选择了土壤(GBW07401~ GBW07408,GBW07423~GBW07430),水系沉积物 (GBW07301~GBW07312),岩石(GBW 07101~ GBW07114,GBW07120~GBW07125);硅质砂岩 (GBW03112~GBW03114),软质黏土 (GBW03115),钾长石(GBW03116),钠钙硅玻璃 (GBW03117),高岭土(GBW03121~GBW03122), 硅灰石(GBW03123),霞石正长岩(GBW03122), 水镁石 (GBW03128~GBW03126~GBW03127), 水镁石 (GBW03128~GBW03129),滑石 (GBW03130),硼硅酸盐玻璃(GBW03132)等国家 一级标准物质,使各元素形成既有一定含量范围又 有适当梯度的标准系列。各标准物质含量范围见 表2。

	0										_
元麦	分析线	分析具体	准古哭	挥测哭	电压	电流	2A(°)	兆룊(○) _	PHA		
儿永	71 11 55	刀 初 田 四	正直和	小小小小	( kV )	( mA )	20()	月尿()	LL	UL	
Na	Κα	RX25	S4	PC	55	60	47.492	48.900	100	350	
Mg	Κα	RX25	S4	PC	55	60	39.060	40.500	100	350	
Al	Κα	PET	S4	PC	55	60	144.730	147.000	100	330	
Si	Κα	PET	S4	PC	55	60	109.042	111.000	100	320	
Р	$K_{\alpha}$	Ge	S4	PC	55	60	141.042	143.300	80	300	
Κ	Κα	LiF1	S4	PC	55	60	136.588	139.500	100	300	
Ca	Κα	LiF1	S4	PC	55	60	113.062	115.000	100	300	
Ti	Κα	LiF1	S4	PC	55	60	86.106	88.500	100	320	
V	Κα	LiF1	S4	PC	55	60	77.002	74.000	100	320	
Cr	Κα	LiF1	S4	PC	55	60	69.306	74.000	130	320	
Mn	Κα	LiF1	S4	SC	55	60	62.944	63.700	100	350	
Fe	Κα	LiF1	S2	SC	55	60	57.476	58.800	80	350	
Br	$K_{\alpha_1}$	LiF1	S2	SC	55	60	29.928	31.000	100	300	
Rh	$\mathrm{Rh}-\mathrm{K}\alpha_1$	LiF1	S2	SC	55	60	17.518	-	100	300	
Rh	$\mathrm{Rh}-\mathrm{K}\alpha_{\mathrm{C}}$	LiF1	S2	SC	55	60	18.442	-	100	300	_

注:均未使用滤光片,衰减器均为1/1;Br用于校正Al的谱线重叠干扰;Rh为内标元素。

#### 表 2 标准物质各元素含量范围

Table 2 Content range of elements in the certified reference materials

元素	含量范围(%)	元素	含量范围(%)
$Na_2O$	0.0066 ~13.77	CaO	0.052 ~40.39
MgO	$0.041 \sim 61.43$	${\rm TiO}_2$	$0.0040 \sim 7.69$
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	0.053 ~38.62	$V_2O_5$	$0.0004 \sim 0.14$
$SiO_2$	0.62~98.51	$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3$	0.0004 ~ 1.57
$P_2O_5$	$0.0030 \sim 0.92$	MnO	0.0015 ~ 0.32
$K_2O$	0.0041 ~9.6	$\mathrm{TFe}_2\mathrm{O}_3$	0.093 ~24.75

# 1.3 主要试剂

四硼酸锂 + 偏硼酸锂 + 氟化锂混合熔剂(质量 比为 4.5:1:0.4):优级纯,使用前经 700℃ 灼烧 2 h后备用。

溴化锂、硝酸锂:优级纯。

# 1.4 实验方法

称取样品 0.7000 g(预先经 105℃ 干燥 2 h)和 7.0000 g 四硼酸锂 - 偏硼酸锂 - 氟化锂混合熔剂于 瓷坩埚中,搅拌均匀,全部转入铂黄合金坩埚(95% 铂+5%金)中,加入1 mL 饱和硝酸锂溶液和1 滴溴 化锂溶液(1 g/mL),将坩埚置于熔样机上,在 800℃ 预氧化2 min,升温至 1050℃保持9 min(熔样同时 充分摇动坩埚、赶尽气泡),再将熔融物倒入铸模中 成型并与铸模脱离。放入干燥器中密闭保存,待测。

#### 2 结果与讨论

# 2.1 熔剂的选择

XRF 分析中熔剂的选择要遵循酸碱平衡的原 则,适宜的熔剂可使样品熔融后具有较好的流动性, 并形成均匀、透明的样片<sup>[12]</sup>。硼酸盐类熔剂在 XRF 熔融制样中应用最广泛,常用的熔剂有四硼酸锂、偏 硼酸锂及二者的混合物等[13]。本实验选择电气石 实际样品,对几种常用熔剂进行熔片试验。结果表 明,使用偏硼酸锂或四硼酸锂 - 偏硼酸锂(质量比 为12:22)熔剂时,玻璃熔片在冷却过程中出现结 晶、炸裂现象;使用四硼酸锂或四硼酸锂 - 偏硼酸锂 (质量比为67:33)熔剂时,能制成透明的玻璃熔 片,但熔体的流动性较差,不易混匀;使用四硼酸锂 - 偏硼酸锂 - 氟化锂(质量比为4.5:1:0.4)熔剂 时,能制成均匀、透明的玻璃熔片,没有出现含不溶 物、结晶或炸裂等现象。因此,本文选择四硼酸锂-偏硼酸锂 - 氟化锂(质量比为4.5:1:0.4)熔剂进 行电气石样品熔融片的制备。

# 2.2 样品与熔剂的稀释比例

选择电气石实际样品,分别按稀释比1:2、1:3、 1:5、1:10、1:15称取样品与熔剂混匀,进行熔片 试验,比较不同稀释比对于熔片效果的影响。实验 结果表明,稀释比为1:2、1:3时,熔体流动性不佳, 所得玻璃熔片中有絮状物;稀释比为1:5、1:10、 1:15时,熔体流动性较好,可以制备均匀、透明的 玻璃熔片。考虑到电气石的种类较多、化学组成复 杂、含量范围较广,采用低稀释比可能会降低方法的 适应性。而稀释比过大又会使得元素分析强度下 降,对 Na、K等轻元素和 V、Cr等低含量元素测定有 影响,因此最终选择样品与熔剂的稀释比为1:10。

# 2.3 校准曲线方程和基体校正

采用玻璃熔片法制备样品,由于样品完全熔解, 可以有效地消除粉末压片所具有的粒度效应和矿物 效应,也降低了基体效应。本文用经验系数法进行 基体校正和谱线重叠校正,各组分的校准曲线、相关 系数及基体校正与重叠校正项见表3。各组分的线 性相关系数均为0.99以上,能够满足分析的要求。

#### 表 3 各组分校准曲线及基体校正

Table 3 Calibration curves of the components and matrix effect correction

元素	校准曲线方程	相关系数	基体校正项	重叠校正项
Na <sub>2</sub> O	y = 2.64274x - 0.114574	0.9999	-	-
MgO	y = 0.930348x + 0.0357911	0.9998	-	-
$Al_2O_3$	y = 0.420649x - 0.0226954	0.9999	Fe	Br
$\mathrm{SiO}_2$	y = 0.423045x - 2.27949	0.9992	Na, Mg, Ca	-
$P_{2}O_{5}$	y = 0.144936x - 0.000210712	0.9987	-	-
$K_2O$	y = 0.0585628x - 0.0343324	0.9997	-	-
CaO	y = 0.0650356x - 0.001972964	0.9999	Mg	Ti
$TiO_2$	y = 0.0757955x - 0.00999133	0.9997	Al	-
$V_{2}O_{5}$	y = 0.0567832x + 0.0102023	0.9976	-	Ti
$Cr_2O_3$	y = 0.0296265x - 0.0221646	0.9999	-	V
MnO	y = 0.0234417x - 0.0037977	0.9966	Mg	-
	y = 22.2998x - 0.0147243		<b>a</b> , 11	
TE <sub>2</sub> O	$(0\% \sim 0.5\%)$	0.9908	Si, Al	-
1re <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	y = 20.5091x + 0.128553			
	(0.5% ~30%)	0.9997	Si, Al	-
	(			

注: y为组分含量(%),x为经校正后的计数率(kcps)或内标比;TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>校准 曲线是以 Rh - Kα<sub>c</sub>作内标,依据不同含量范围分段绘制校准曲线; "-"表示未作校正。

#### 2.4 方法检出限

根据表1的测量条件,首先按照文献[14]中的 公式计算各元素的检出限,计算结果见表4(计算 值)。由于熔片制样本身存在的稀释效应及样品基

— 38 —

体的影响,有研究者认为用上述理论公式计算出来 的检出限通常偏低,无法反映出方法的真实检出 限<sup>[14-15]</sup>。因此在确定本法检出限时,本文采取文献 [14]的方法,选择4个标准物质GBW07106(石英砂 岩)、GBW07109(霓霞正长岩)、GBW07114(白云 岩)和GBW07127(碳酸盐岩石)各制备一个样片, 按照表1中的仪器工作条件重复测定12次,依据测 定结果计算出每个标准物质中含量最低的元素对应 的标准偏差σ,然后将3倍标准偏差(3σ)作为本方 法的检出限,获得的检出限(测定值)见表4。可见 采用此法得出的检出限与实际能报出的结果基本相 同。除 Na<sub>2</sub>O 外,本方法的检出限均低于或接近于 文献[14]类似研究中报道的数据。

# 表 4 方法检出限

元素     方法检出限(µg/g)       计算值     测定值	方法检出	限 (µg/g)	一志	方法检出限(μg/g)		
	儿系	计算值	测定值			
Na <sub>2</sub> O	102	426	CaO	13	21	
MgO	66	192	TiO <sub>2</sub>	9	27	
$Al_2O_3$	103	156	$V_2O_5$	5	23	
$SiO_2$	21	180	$Cr_2O_3$	3	15	
$P_2O_5$	16	25	MnO	5	17	
K <sub>2</sub> O	10	21	$TFe_2O_3$	8	21	

# 2.5 方法精密度和准确度

取1个电气石实际样品按1.4节实验方法制成 11个样片,在选定的实验条件下进行测定,评价方 法精密度。各元素测定结果的相对标准偏差(RSD) 分别为 Na<sub>2</sub>O(0.63%)、MgO(0.28%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.12%)、SiO<sub>2</sub>(0.19%)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.68%)、K<sub>2</sub>O (1.93%)、CaO(3.69%)、TiO<sub>2</sub>(0.24%)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2.85%)、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4.18%)、MnO(3.39%)和TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.52%)。与文献[16]报道的采用四硼酸锂熔片 -XRF测定电气石中的主次量元素得出的 RSD 数 据相比,本文测量 Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的 RSD 低于文献数据,TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 RSD 与文献数据相 当,K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>和 MnO 的 RSD 比文献数据略差, 但也能够满足《地质矿产实验室测试质量管理规 范》(DZ/T 0130—2006)的要求。

由于目前缺少电气石国家标准物质,本实验选择了Si、Al等元素含量与电气石类似的GBW07180 (铝土矿标准物质)、GBW07177(铝土矿标准物质) 与GBW07103(岩石标准物质),按质量比5:9混合 (校准样品1)及按质量比3:4混合(校准样品2), 进行方法准确度验证。由表5可见,测定结果与校 准样品的理论值基本相符,表明本方法的准确度 较好。

# 表 5 方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the method

	GBW	07180	校准	样品1	校准样品2	
元素	本法	推荐值	本法	推荐值	本法	推荐值
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Na <sub>2</sub> O	0.034	0.040	2.03	2.03	1.83	1.81
MgO	0.36	0.31	0.34	0.32	0.31	0.30
$Al_2O_3$	43.37	42.97	33.91	33.99	38.02	38.11
$SiO_2$	38.89	39.03	49.86	49.61	45.19	44.96
$P_2O_5$	0.14	0.14	0.15	0.15	0.16	0.16
$K_2O$	0.22	0.19	3.28	3.29	2.95	2.95
CaO	0.096	0.12	1.15	1.14	1.07	1.06
$TiO_2$	1.83	2.06	1.17	1.29	1.32	1.49
$V_2O_5$	0.011	0.013	-	-	-	-
$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3$	0.012	0.011	-	-	-	-
MnO	0.0016	0.0020	0.046	0.048	0.043	0.045
$\mathrm{TFe}_2\mathrm{O}_3$	0.35	0.41	1.80	2.03	1.75	2.00

注:"-"表示标准物质中该元素缺乏定值,未检测。

# 2.6 本法(熔融制样-XRF)与其他方法的比较

# 2.6.1 与粉末压片制样-XRF法的比较

选取电气石实际样品 DQS-1(花岗伟晶岩型 镁电气石,产自新疆阿尔泰矿区),分别采用本法和 粉末压片-XRF 法进行主次量元素的测定,并与样 品推荐值进行比较(推荐值为多家不同实验室测定 结果的平均值),粉末压片法的样品制备和测定方 法参照文献[17]进行。实验结果(表6)表明,本方 法由于采用熔融法制样,消除了样品的粒度效应和 矿物效应,与粉末压片法制样相比,相对误差较小, 测量准确度更高。对于粉末压片法,由于其制样更 加快速、简便,绿色环保,还可同时测定多种微量元 素,对测定结果要求不高时可采用。

2.6.2 与化学法的比较

选取三种不同类型和产地的电气石实际样品 DQS-2(岩浆热型铁镁电气石,产自山东邹城矿 区)、DQS-3(岩浆热型铁电气石,产自广西恭城矿 区)和DQS-4(花岗伟晶岩型锂电气石,产自河南 卢氏矿区),采用本方法进行主次量元素的测定,并 与化学法测定结果进行比对。化学法中,SiO<sub>2</sub>采用 重量法测定,MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 采用容量法测定, TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>采用分光光度法测定,Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、 MnO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>采用高压密闭酸溶-电感 耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定。实验

— 39 —

结果(表7)表明本法的测定值与化学法基本吻合, 适用于测定不同类型电气石中的主次量元素。

#### 表 6 XRF 分析不同制样方法的分析结果比对

Table 6 A comparison of analytical results of tourmaline samples measured by fusion and powder pellet preparation in XRF method

	推芳值	粉末	压片法	本法(熔融法)		
元素	(%)	测定值	相对误差	测定值	相对误差	
	(,,,,,)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Na <sub>2</sub> O	2.43	2.22	-8.5	2.27	-6.6	
MgO	8.40	8.34	-0.8	8.49	1.1	
$Al_2O_3$	32.60	31.84	-2.3	32.76	0.5	
$SiO_2$	36.24	35.36	-2.4	36.07	-0.5	
$P_{2}O_{5}$	0.14	0.19	35.7	0.15	7.1	
$K_2O$	0.11	0.13	18.2	0.12	9.1	
CaO	0.55	0.72	30.2	0.59	7.3	
TiO <sub>2</sub>	0.62	0.59	-4.8	0.61	-1.6	
$V_{2}O_{5}$	0.027	0.036	32.0	0.026	-3.7	
$Cr_2O_3$	0.012	0.014	16.7	0.014	16.7	
MnO	0.024	0.030	20.8	0.025	4.2	
$TFe_2O_3$	5.07	5.32	4.9	5.16	1.8	

#### 表 7 本法与化学法的分析结果比对

Table 7 A comparison of analytical results of tourmaline samples measured by this method with chemical method

	DQS - 2		DÇ	)S – 3	DQS -4	
元素	本法	化学法	本法	化学法	本法	化学法
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Na <sub>2</sub> O	1.61	1.59	2.03	2.04	1.71	1.73
MgO	5.65	5.58	0.60	0.52	0.078	0.070 *
$Al_2O_3$	19.63	19.48	27.89	27.99	29.92	29.77
$SiO_2$	40.79	40.65	39.57	39.69	52.99	52.74
$P_{2}O_{5}$	0.21	0.19	0.009	0.011	0.13	0.12
K20	0.18	0.17	0.064	0.050	0.54	0.57
CaO	7.47	7.38	0.57	0.49	1.19	1.10
TiO <sub>2</sub>	0.47	0.45	0.18	0.18	0.010	0. 013 *
$V_{2}O_{5}$	0.033	0.034	-	-	-	-
$Cr_2O_3$	0.023	0.024	-	-	-	-
MnO	0.13	0.13	0.26	0.24	0.035	0.031
$TFe_2O_3$	8.77	8.64	17.71	17.52	0.10	0.10

注:标注"\*"的数据表示该数据为高压密闭酸溶, ICP - OES 法测定值; "-"表示低于检出限,没有提供测定值。

# 3 结论

本文以四硼酸锂 - 偏硼酸锂 - 氟化锂混合熔剂 (质量比为4.5:1:0.4)作为熔剂,采用熔融片法 进行样品制备,建立了应用 XRF 法同时测定电气石 中 Na<sub>2</sub> O、MgO、Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub> O、CaO、TiO<sub>2</sub>、 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等12种主次量元素的分析方法。本法解决了电气石不易湿法分解和硼的干扰问题,克服了粉末压片制样无法消除的粒度效应和矿物效应,提高了测量准确度,精密度和检出限与前人方法相比也有一定改进;与高压密闭酸溶法相比,简化了样品前处理步骤,缩短了前处理时间,具有简便、快速的优势,适用于多种不同类型电气石样品的测定,有一定的推广应用价值。

本法由于使用硼酸盐作为熔剂,不能完成电气 石重要组分 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的检测。选择适宜的非硼酸盐熔 剂进行样品制备,实现 XRF 法测定电气石中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,还需进一步研究。

**致谢:**感谢安徽省地质实验研究所梁述廷研究员在 本文实验过程中给予的指导和帮助。

# 4 参考文献

- [1] 胡应模,陈旭波,汤明茹.电气石功能复合材料研究进展及前景展望[J].地学前缘,2014,21(5):331-337.
  Hu Y M, Chen X B, Tang M R. Research development and prospects of functional tourmaline composites [J]. Earth Science Frontiers,2014,21(5):331-337.
- [2] 黄雪飞,张宝林,李晓利,等. 电气石研究进展及其 找矿意义[J].黄金科学技术,2012,20(3):56-65.
  Huang X F,Zhang B L,Li X L, et al. Research progress of tourmaline and its prospecting significance[J]. Gold Science & Technology,2012,20(3):56-65.
- [3] Hinsberg V J V, Henry D J, Marschall H R. Tourmaline: An ideal indicator of its host environment [J]. Canadian Mineralogist, 2011, 49(1):1-16.
- [4] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第四版 第二 分册)[M].北京:地质出版社,2011:390-396.
  The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis.
  Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition: Volume II)
  [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 390-396.
- [5] King R W, Kerrich R W, Daddar R. REE distributions in tournaline: An INAA technique involving pretreatment by B volatilization [J]. American Mineralogist, 1988, 73: 424-431.
- [6] de Oliveira E F, Lacerda M A S, Amaral A M, et al. Chemical Composition of Tournaline by Instrumental Neutron Activation Analysis [ C ]//Proceedings of

-40 -

International Nuclear Atlantic Conference—INAC 2005 Santos. Brazil,2005.

- [7] Aigbe S O, Ewa I O B, Ogunleye P O, et al. Elemental characterization of some Nigerian gemstones: Tourmaline, fluorite and topaz by instrumental neutron activation analysis [J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2013, 295(1):801-805.
- [8] 成学海,夏传波,郑建业,等.封闭压力酸溶-电感耦
   合等离子体质谱法同时测定电气石中 29 种元素[J].
   岩矿测试,2017,36(3):231-238.

Cheng X H, Xia C B, Zheng J Y, et al. Simultaneous determination of 29 trace elements in tourmaline samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with pressurized acid decomposition [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3):231 – 238.

- [9] Lihareva N, Kosturkova P, Vakarelska T. Application of sodium carbonate-zinc oxide decomposition mixture on ICP-AES determination of boron in tourmaline [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry,2000,367(1):84.
- Tamer K, Yusuf K, Shao Y J. Determination of tourmaline composition in pegmatite from Buldan, Denizli (Western Anatolia, Turkey) using XRD, XRF, and confocal Raman spectroscopy [J]. Spectroscopy Letters, 2013,46(7):499 - 506.
- [11] Gullu B, Kadioglu Y K. Use of tourmaline as a potential petrogenetic indicator in the determination of host magma: CRS, XRD and PED-XRF methods [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2017, 183:68.
- [12] 李国会,李小莉.X 射线荧光光谱分析熔融法制样的 系统研究[J].冶金分析,2015,35(7):1-9.

Li G H, Li X L. Systematic study on the fusion sample preparation in X-ray fluorescence spectrometric analysis [J]. Metallurgical Analysis,2015,35(7):1-9.

- [13] Watanabe M. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV. Fusion bead method—Part 1: Basic principles[J]. Rigaku Journal, 2015, 32(2):12-17.
- [14] 周建辉,白金峰.熔融玻璃片制样-X射线荧光光谱 测定页岩中主量元素[J].岩矿测试,2009,28(2): 179-181.
  Zhou J H, Bai J F. Determination of major elements in shale samples by X-ray fluorescence spectrometry with fused glass disc sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis,2009,28(2):179-181.
- [15] 冯晓军. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定蛇纹石中 主次组分[J]. 冶金分析,2017,37(4):27-32.
  Feng X J. Determination of major and minor components in serpentine by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2017,37(4):27-32.
- [16] Berryman E J, Kutzschbach M, Trumbull R B, et al. Tourmaline as a petrogenetic indicator in the Pfitsch Formation, Western Tauern Window, Eastern Alps [J]. Lithos, 2017, 284 - 285:138 - 155.
- [17] 龚仓,李高湖,付桂花,等.X射线荧光光谱法测定富
   砷地质样品中的主次痕量元素[J].分析试验室,
   2014,33(10):1220-1224.

Gong C, Li G H, Fu G H, et al. Determination of major, minor and trace elements in geological samples with arsenic by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33 (10): 1220 – 1224.

# Determination of Twelve Major and Minor Elements in Tourmaline by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation

XIA Chuan-bo<sup>1,2</sup>, CHENG Xue-hai<sup>1,2</sup>, ZHANG Hui-tang<sup>1,2</sup>, ZHAO Wei<sup>1,2</sup>, WANG Qing<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China;

 Key Laboratory of Geological Processes for Mineralization of Metal Minerals and Resource Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China)

# Highlights

- Twelve major and minor elements in tourmaline were determined by XRF with fusion sample preparation.
- This method solved the problem that tourmaline is difficult to decompose and the interference effect of boron element.
- Accuracy, precision and detection limit of most elements were improved, and the method is simple, less timeconsuming and low cost.



**Abstract**: Tourmaline is a class of boron-bearing aluminosilicate minerals. It has a complex chemical component and stable chemical property, and is difficult to decompose by wet methods. The high content of  $B_2O_3$  makes it difficult to simultaneously determine major and minor elements in tourmaline. X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) was applied to determine Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O, MnO, TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in tourmaline samples with fusion sample preparation in this study. The dilution ratio of 1 : 10 was set for the sample to flux lithium tetraborate-lithium metaborate-lithium fluoride (quality ratio of 4.5 : 1 : 0.4) in order to eliminate the particle size effect and mineral effect. When the tourmaline reference materials were unavailable, soil, stream sediment and different types of rock reference materials were used to establish calibration curves. The accuracy of the method was verified using reference materials that have chemical compositions similar to tourmaline. The relative standard deviation (RSD, n = 11) was less than 4.2%. The proposed method was used to determine four different tourmaline samples, the results were in good agreement with the values obtained by wet chemical methods. This method solved the problem that tourmaline is difficult to decompose and eliminated the interference effect of boron. The analytical results are accurate and reliable. Compared with other methods, this method is easy to operate and has a short analytical time.

Key words: tourmaline; major and minor elements; fusion sample preparation; X-ray Fluorescence Spectrometry - 42 --